

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G01N 30/48, B01J 20/26, 20/32	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/27423 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Juni 1998 (25.06.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT97/00278 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Dezember 1997 (17.12.97) (30) Prioritätsdaten: A 2209/96 18. Dezember 1996 (18.12.96) AT (71)(72) Anmelder und Erfinder: BUCHMEISER, Michael, Rudolf [AT/AT]; Mitterweg 172/9, A-6020 Innsbruck (AT). BONN, Günther, Karl [AT/AT]; Bahnhof-Umgebung 3, A-6170 Zirl (AT). (74) Anwälte: TORGGLER, Paul usw.; Wilhelm-Greilstrasse 16, A-6020 Innsbruck (AT).	(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: SEPARATION POLYMERS (54) Bezeichnung: POLYMERES TRENNMATERIAL (57) Abstract <p>The present invention relates to the use of norbornene, 7-norbornene or norbornadiene (association type I-III) polymers and copolymers as a separation material in separation processes such as chromatography, solid phase extraction or electrophoresis, but also in the air and wastewater treatment.</p> (57) Zusammenfassung <p>Beschrieben wird die Verwendung von Polymeren oder Copolymeren von Norbornenen, 7-Oxanorbornenen oder Norbornadienen (Verbindungstyp I-III) als Trennmateriale in Trennverfahren wie der Chromatographie, Festphasenextraktion oder Elektrophorese, aber auch Luft- und Abwasseraufbereitung.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

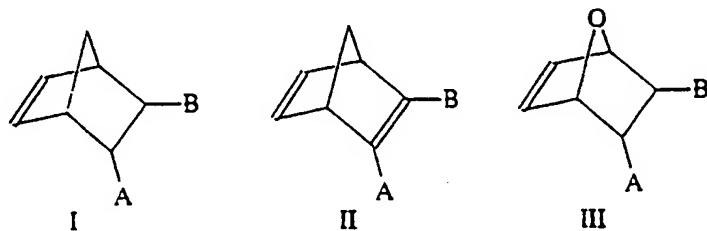
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Polymeres Trennmaterial

Auf dem Gebiet der Trennverfahren sind heute bereits eine Vielzahl von Trägern bekannt. Sie basieren im wesentlichen auf anorganischen Materialien wie Silica, Glas, Alox, Titandioxid, Zirkondioxid, sowie auf organischen Materialien wie Polystyrol-Divinylbenzol (PS-DVB) und diversen Acrylaten. Um diese Materialien für die unterschiedlichsten Applikation zugänglich zu machen, werden sie im allgemeinen nachderivatisiert. Diese Syntheseschritte sind wie alle heterogen geführten Synthesen nicht nur schwer kontrollier- und reproduzierbar, sondern sind überdies auf eine enge Zahl von Funktionalitäten beschränkt. Als Konsequenz dieser meist schlechten Charakterisierbarkeit ist ein Design dieser Materialien, das auf den jeweiligen Einsatz abzielt, wenn überhaupt nur schwer möglich, womit sich ein Austesten dieser rein auf empirischer Ebene abspielt.

Um gezielt Struktur-Effizienz-Beziehungen herstellen und somit ein Vordesign solcher Materialien durchführen zu können, bedurfte es eines neuen Konzepts. Nicht die Nachderivatisierung bestehender Systeme, sondern der Aufbau solcher unter Verwendung vorfunktionalisierter Bausteine erschien als die effizienteste Lösung des Problems. Zur Verwirklichung dieses Konzepts ist jedoch eine leistungsfähige, reproduzierbare, steuerbare und funktionalitätstolerante Polymerchemie nötig.

Es ist bekannt, daß Verbindungen des Typs I-III durch Initiatorsysteme auf der Basis der Schrock-Carbene bzw. Schrock Carbine polymerisiert werden können (R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* 1990, 23, 158; US 5142073 A; US 4727215; US 4681956; WO 9604289 A1; WO 9320111 A2).



Verbindungen

des Typs I - III sind teilweise literaturbekannt (Sauer, J. *Angew. Chem.* 1966, 78, 233; Diels, O.; Alder, K. *Liebigs Ann. Chem.* 1928, 460, 98; Cope, A. C.; Ciganek, E.; LeBel, N. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 2799; Diels, O.; Alder, K. *Chem. Ber.* 1929, 62, 554; Mowry, D. T. *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 573; Woodward, R. B.; Baer, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1948, 70, 1161; Brion, F. *Tetrahedron Lett.* 1982, 23, 5299-5302; Robinson Jr, J. C.; Snyder, H. R.; Drake, N. L.; Draper, D. *Org. Synth. Coll. Vol. III* 1955, 520; Haslam, E. *Tetrahedron* 1980, 36, 2409; Schenker *Angew. Chem.* 1961, 73, 81) bzw. können sehr einfach stereoselektiv durch Diels-Alder Reaktionen mit oder ohne anschließender Weiterderivatisierung hergestellt werden.

Weiters ist bekannt, daß diese modernen Initiatorsysteme funktionalitätstolerant gestaltet werden können (R. H. Grubbs et. al, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 960; *ibid.*, 1988, 110, 7542).

Des weiteren ist bekannt, daß Bisnorbornadiene und Bisnorbornene zur Synthese vernetzter Systeme geeignet sind (Bazan, G. C.; Schrock, R. R. *Macromolecules* 1991, 24, 817).

Die aus einer solchen Polymerisation resultierenden funktionellen Polymere waren bis dato aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften (löslich oder ölig, unlöslich amorph) und ihres molekularen Aufbaues nicht für den Einsatz in den Trennverfahren geeignet und wurden daher auf diesem Gebiet nicht verwendet.

Die Erfindung geht von der Überlegung aus, daß die beschriebenen Polymere in eine Form gebracht werden können, in der sie selbst die Struktur des Trägermaterials bilden, insbesondere in der Form diskreter Partikel, oder daß sie als wirksamer Überzug für Teilchen verwendet werden können, welche dem System die gewünschten physikalischen Eigenschaften verleihen. Kern der Erfindung ist somit die Verwendung von Polymeren oder Copolymeren von Norbonenen, 7-Oxanorbonenen oder Norbornadienen (Verbindungstyp I-III) als Trennmateriale in Trennverfahren wie der Chromatographie, Festphasenextraktion oder Elektrophorese, aber auch Luft- und Abwasseraufbereitung.

Die Ausgestaltung der ertindungsgemäß verwendeten Polymere erfolgt in zwei Richtungen: einerseits geht es darum, durch entsprechende Wahl des Monomers eine bestimmte

Trennfunktion sicherzustellen, andererseits darum, insbesondere durch das Ausmaß der Vernetzung die physikalischen Eigenschaften der Polymere so zu steuern, daß sie für die Verwendung in einem Trennverfahren geeignet sind.

Die Polymere können auf mehrere Arten in eine für die Trennverfahren geeignete Form gebracht werden. So können unter Verwendung geeigneter „Quervernetzer“, das sind Verbindungen mit mindestens zwei Ring-Öffnungs-Metathese-aktiven Gruppen, im Zuge einer Suspensions- oder Massepolymerisation teilchenförmige, funktionalisierte Partikel mit definierter Größe, spez. Oberfläche und Funktionalität hergestellt werden. Diese 3-dimensionalen Netzwerke unterschiedlichen Vernetzungsgrades (= Verhältnis funktionelles Monomer : Quervernetzer) können hierbei als A-B-, B-A- Blockpolymere (A = funktionelles Monomer, B = Quervernetzer) bzw. *random*-Polymere synthetisiert werden. Ein signifikanter Vorteil der hier verwendeten Polymerisationsart liegt darin, daß die Polymerisationen meist „lebend“ geführt werden können. „Lebend“ heißt in diesem Zusammenhang, daß keine Kettenübertragungen, Kettenabbrüche erfolgen bzw. daß die Initiierung der Polyreaktion praktisch gleichzeitig stattfindet. Dies wiederum garantiert eine reproduzierbare Funktionalitätsdichte (=Kapazität).

Die im Zuge der Polyreaktion hergestellten, funktionellen Polymere stellen nun für den oben beschriebenen Einsatzbereich verwendbare Materialien dar, wenn Sie entsprechend ihres Löslichkeitsverhaltens synthetisiert, verarbeitet bzw. mit anderen Materialien (s.u.) kombiniert werden. Desweiteren konnte festgestellt werden, daß der lebende Charakter der Polyreaktion bei den untersuchten Systemen auch dann erhalten bleibt, wenn unlösliche Produkte auftreten. Somit ergibt sich die einzigartige Möglichkeit, gezielt zu funktionellen Polymeren zu gelangen, deren makroskopische Eigenschaften (Löslichkeit, Teilchengröße, Funktionalität, Kapazität (= Funktionalitätsdichte), Quellverhalten, Benetzbarkeit) lediglich durch die Art der verwendeten Monomere bzw. über die Stöchiometrie der Reaktanden gesteuert wird. Sämtliche Nachderivatisierungen an fertigen Polymeren entfallen somit, was neben einer nahezu uneingeschränkten Vielzahl an polymerisierbaren funktionellen Monomeren zu einer bisher unerreichten Definiertheit und vor allem Reproduzierbarkeit in der Synthese führt. Neben der Massepolymerisation eignen sich im Zuge einer Suspensionspolymerisation als Reaktionsmedium Lösungsmittel wie z. B. verzweigte und nicht verzweigte C_4 - C_{10} Alkane,

Tetrahydrofuran. Benzol. Toluol. Xylol, halogenierte Lösungsmittel wie Chloroform. Methylenchlorid, Trichlorethan aber auch Alkohole und Wasser.

Die so erhaltenen Polymere können auf mehrere Arten eingesetzt werden. So liefert z. B. die Polymerisation von *endo,endo*-[2.2.1]Bicyclohept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid mit dem Initiator $\text{Mo}(\text{N-2.6-}i\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ und anschließender Quervernetzung mit *exo-trans-exo*-Pentacyclo-[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]tetradeca-5,11-dien in den angegebenen Verhältnissen in Methylenchlorid teilchenförmige, unlösliche Polymere. Diese werden durch anschließende Hydrolyse in Carboxylat-substituierte Polymerteilchen überführt, deren Einsatzgebiet auf dem Gebiet der Probenkonzentration, Abwasserreinigung und Luftreinigung liegt.

Unter Verwendung geeigneter funktioneller Monomere konnten unerwarteterweise auch in leicht quervernetzten Zustand lösliche bzw. teilweise lösliche Polymere hergestellt werden. Diese können z.B. auf geeignetem Trägermaterial (Polystyrol-Divinylbenzol, Silika, Zirkon, Rutil, Anatas, Glas) im Zuge eines statischen Coatings aufgebracht und wiederum für die erwähnten Applikationen eingesetzt werden.

Es ist bekannt, daß lebende Ring-Öffnungs-Metathesepolymerisationen unter Verwendung der Molybdänkatalysatoren mit einem Aldehyd in einer Wittig-artigen Reaktion terminiert werden können (z. B. G. Bazan, R. R. Schrock, E. Khosravi, W. J. Feast, V. C. Gibson, *Polymer Commun.* 1989, 30, 258). Überraschenderweise wurde die Möglichkeit gefunden, diese lebenden, d. h. noch immer polymerisationsaktiven Polymerketten mit einem polymergebundenen Aldehyd zu terminieren. Einen solchen stellen Polystyrol-Divinylbenzol (PS-DVB)-Teilchen unterschiedlicher Größe und Porosität dar, die in einem einfachen Syntheseschritt poly-formyliert wurden. Dies ist einerseits durch die Reaktion des Polylithiumsalzes (J. H. G. Steinke, S. A. Haque, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, 1996, 29 (19), 6081; L. Lochmann, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, 1996, 29, 1767) des PS-DVB mit Dimethylformamid oder Ethylformiat, andererseits über eine Gattermann bzw. Gattermann-Koch Synthese (z. B. W. E. Truce, *Organic Reactions*, 1957, 9, 37) an PS-DVB möglich. Die Terminierungsreaktion (=kovalentes coating) zwischen lebenden Polymerende und PS-DVB-polyaldehyd führt somit zu Pfropfpolymeren, d.h. sie liefert somit PS-DVB-geträgerte lineare oder quervernetzte Polymere mit den diversen, oben angesprochenen Funk

tionalitäten. Diese können unter Berücksichtigung des Teilchendurchmessers, der Teilchenverteilung bzw. Porosität als stationäre Phasen für diverse Anwendungen verwendet werden:

Trägermaterialien mit Teilchendurchmessern von wenigen Mikrometern (1-20 μm) stellen somit potentielle stationäre Phasen z. B. für die HPLC, HPIC, chirale Chromatographie sowie Elektrochromatographie dar.

Werden Partikel im sub-Mikrometerdurchmesser verwendet, besteht der einmalige Zugang zu derivatisierten Teilchen zur Belegung von Kapillaren, die u. a. vor allem im Bereich der Kapillarelektrophorese eingesetzt werden können. Zum Zweck des Kapillar-coatings können auch „in column“ Polymerisationen bewerkstelligt werden. Als weitere Möglichkeit kommt das statische Coaten der Kapillarenwände mit funktionellen Präpolymeren in Frage.

Werden Trägermaterialien mit größerem Teilchendurchmesser (z.B. PS-DVB, 220-440 mesh) zur Oberflächenbelegung nach den oben geschilderten Verfahren (lösliche Polymere bzw. Ankergruppen) verwendet, können diese für präparative Trennungen z. B. auf dem Gebiet der chiralen Chromatographie sowie ebenfalls zur Festphasenextraktion, Luft- und Wasseraufbereitung herangezogen werden. Beispiele für mögliche chirale Monomere finden sich im experimentellen Teil.

Die nachfolgenden, besonders günstigen Synthesebeispiele und exemplarischen Applikationen sollen die Erfindung näher erläutern.

Es bedeuten:

M_w = gewichtsmittlere Molmasse in g/mol

M_n = zahlenmittlere Molmasse in g/mol

M_p = Peakmolekulargewicht

M_w/M_n Molmassenverteilung (ermittelt mittels Gelpermeationschromatographie)

GPC = Gelpermeationschromatographie

$^1\text{H-NMR}$ = Protonenresonanzspektroskopie

$^{13}\text{C-NMR}$ = Kohlenstoffresonanzspektroskopie

δ = chemische Verschiebung in ppm (parts per million)

IR = Infrarotspektroskopie; ν = Wellenzahl (cm^{-1})

PS-DVB = Polystyrol-Divinylbenzol

SPE = Festphasenextraktion (solid-phase extraction)

recovery = Wiederfindung der Analyten

s = relative Standardabweichung

[I] = Initiatorkonzentration

[M] = Konzentration an funktionellem Monomer

[CL] = Konzentration an Quervernetzer

Experimentelles

I. Synthetischer Teil. Alle Experimente wurden, falls nicht ausdrücklich anders erwähnt, mit Standard Schlenk Technik unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Pentan, p. a., Diethylether ÖAB, THF (Tetrahydrofuran) p.a., DME (Dimethoxyethan) p. a. und Toluol ÖAB wurden unter Argon von Natrium-Benzophenonketyl abdestilliert. Dichloromethan wurde von CaH_2 unter Argon abdestilliert. Käufliche Edukte bzw. Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Andere Edukte (*Exo-trans-exo*-pentacyclo[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]tetradeca-5,11-dien (PCTD), *endo*, *endo*-[2.2.1]Bicyclohept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid und der Initiator, $\text{Mo}(\text{N-2,6-i-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{CHCMe}_2\text{Ph}(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$) wurden nach Literaturangaben (J. K. Stille, D. A. Frey, J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 4273; J. Mantzaris, E. J. Weissberger, J. Org. Chem., 1974, 39, 726; J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Liechtenstein, R. R. Schrock, J. Organomet. Chem., 1993, 459, 185) synthetisiert und mittels NMR auf ihre Reinheit hin überprüft.

II. Analytischer Teil. Die NMR Daten wurden im angegeben Lösungsmittel bei 25°C auf einem Bruker AM 300 bzw. Varian EM 360L aufgenommen und sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Kopplungskonstanten (J) sind in Hertz angeführt. Die IR-Spektren wurden auf einem Midac FT-IR aufgenommen. Die GC-MS Experimente wurden auf einem Fisons GC-MS System (GC 8000 Series. MD 800) durchgeführt. Die Bestimmung der

spez. Oberfläche mittels BET Mehrpunktmethode erfolgte auf einer Quantachrome/NOVA 2000.

Probenborbereitung: Ausheizen bei 60 °C, 2 Stunden. Analysegas: Stickstoff 5.0.

III. Festphasenextraktion (SPE). Für die SPE Experimente wurden 1 ml Filtersäulen mit 20 µm Polypropylen Fritten (IST, Isolute Accessories) verwendet. Die Menge und Art des eingesetzten Polymers wird jeweils in den Tabellen angegeben.

Beispiel I

Poly(*exo-trans-exo*-Pentacyclo[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]*tetradeca-5,11-dien*)

Folgende Vorgangsweise ist typisch: Zu einer Lösung von *exo-trans-exo*-pentacyclo[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]*tetradeca-5,11-dien* (PCDT, 1.0 g, 6.3 mmol), gelöst in 50 ml Methylenchlorid wird unter Rühren (300 rpm) Mo(N-2,6-*i*-Pr₂)(CHCMe₂Ph)(OCMe(CF₃)₂)₂ (50 mg, 65.3 µmol) gegeben. Augenblicklich tritt Polymerisation ein und das entstandene, quervernetzte Polymer präzipitiert aus der Lösung. Nach 5 Minuten wird filtriert (G4-Fritte), der Rückstand mit Methylenchlorid p.a. gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: quantitativ. Im weiteren wird dieses Polymer als „underivatisiertes Polymer“ bezeichnet.

FT-IR: 2920 vs, 2850 vs, 1660m, 1450 m, 1340 m, 1250 w, 965 s, 733vs. Teilchengröße: 20-40 µm. Spezifische Oberfläche: 30.0 m²/g. Benetzbar mit Wasser : Methanol = 80 : 20 (v/v).

Wird im gleichen Mol-Verhältnis anstelle von Mo(N-2,6-*i*-Pr₂)(CHCMe₂Ph)(OCMe(CF₃)₂)₂ RuCl₂(PCy₃)₂CH₂ in Toluol verwendet, so beträgt die spez. Oberfläche 153.1 m²/g. Die Aufarbeitung ist analog, mit Ausnahme, daß die Reaktionslösung, die das stark gequollene, poröse Polymer enthält, nach beendeter Synthese vorerst mit 50 ml Pentan versetzt wird. Ausbeute: quantitativ. Die so erzeugten Polymere zeigen eine Teilchenverteilung von 20-40 µm, jedoch aufgrund ihrer erhöhten Porosität ein gesteigertes Quellverhalten.

Beispiel II**Poly(*endo, endo*-[2.2.1]bicyclohept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid)-
quervernetzt**

1.) Diels-Alder Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit Cyclopentadien:
endo, endo-Norborn-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid (O. Diels, K. Alder, Chem. Ber., 1929 62, 554): Maleinsäureanhydrid (7 g, 71 mmol) wurde in ca. 50 ml Ether gelöst, unter Eiskühlung wurde langsam Cyclopentadien (9.4 g, 140 mmol) zu dieser Lösung zugegeben. Nachdem die Lösung für ca. 3 Stunden unter Eiskühlung gerührt wurde, wurde die Kühlung entfernt und es wurde für ca. 1 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Das bei der Reaktion gebildete Produkt wurde mittels Schlenkfiltration abfiltriert und 2 mal mit trockenem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.. Ausbeute: 9.3 g (80 % d. Th.).

¹H-NMR (C₆D₆) δ 5.84 („t“, J=1.8, C=CH), 2.82 (m, 2 H, CH), 2.31 (dxd, 2 H, J₁=2.6, J₂=1.4, CHCO), 1.06 (dxt, J₁=9.0, J₂=1.4, CHH), 0.67 (d, J₁=9.0, CHH), ¹³C-NMR δ 171.5 (CO), 135.6 (C=C), 53.2 (CH₂), 47.2 (CH), 46.2 (CH).

2.) Polymersynthese

Folgende Vorgangsweise ist typisch für alle A-B-Blockpolymere: Der in situ dargestellte Initiator Mo(N-2,6-i-Pr₂)(CHCMe₂Ph)(OCMe(CF₃)₂)₂ (250 mg, 0.33 mmol, I) wurde unter konstantem Rühren (300 rpm) zu einer Lösung des funktionellen Monomeren (2.2 g, 13.4 mmol, II) in Methylenchlorid (300 ml) zugefügt. Die klare, gelbe Lösung wird innerhalb weniger Sekunden trüb. Nach sechsständigem Rühren (330 rpm) wird der Quervernetzer (4.6 g, 29.1 mmol, III) zugesetzt. Die Reaktionslösung wird weitere 6 Stunden gerührt (300 rpm), anschließend wird Benzaldehyd (2 ml, 20 mmol) oder Ferrocenaldehyd (0.5 g, 2.34 mmol) zugesetzt, um die Polymerisation zu terminieren. Nach weiterem vierständigen Rühren wird das fertige Polymer abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und anschließend getrocknet. Ausbeute: 6.8 g (100%). Kapazität berechnet.: 3.9 mmol/g; gefunden 3.75 mmol/g (96.2 % Zugänglichkeit). Für die Darstellung der B-A-Blockpolymere wird die Polyreaktion lediglich mit dem Quervernetzer begonnen und anschließend mit dem funktionellen Monomeren fortgesetzt. Die jeweiligen Polymerisationszeiten bleiben gleich. Im folgenden (Tabelle 1) sind

die nach obiger Vorschrift hergestellten Materialien und ihre charakteristischen Eigenschaften dargestellt.

Tabelle 1: Carbonsäure-funktionalisierte Harze

Harz	Molverh. (II/I)	Bett- volumen [ml/g]	Quellen %	Kapazität gefunden (X)	Kapazität berechnet (Y)	Zugänglichkeit (%) (X/Y)	spez. Oberfl. m ² /g	Ausbeute (%) *)
A ^{a)}	75	6.4	144	7.30	7.60	96.0	30.2	100
B ^{b)}	28	4.2	212	3.55	5.78	61.4	31.3	95
C ^{a)}	34	4.7	136	3.75	3.95	95.0	14.0	100
D ^{b)}	7	7.6	221	0.50	0.69	72.5	10.0	95
E ^{a)}	22	5.6	164	3.13	3.32	94.3	24.1	100

^{a)} A-B-Blockcopolymer (A = funktionelles Monomer, B = Quervernetzer), ^{b)} B-A-Blockcopolymer, ^{c)} Konditioniert in Methanol : Wasser = 20 : 80 (v/v), *) bezogen auf recyciertes Monomer. Durchschnittliche Teilchengröße 40±10 µm. Benetzbar mit Wasser.

Charakterisierung der Präpolymeren

Poly(endo,endo-[2.2.1]bicyclohept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid)₁₀ Trotz der hohen Unlöslichkeit des Polyanhydrides in allen gängigen organischen Lösungsmitteln können analytische Daten (GPC-Daten, ¹H-NMR) über kurzketige Oligomere ($M_w < 2500$) gewonnen werden.. Analytische Daten eines 10-mer:

M_w (gefunden)	M_w (berechnet)	PDI
2163	1972	1.73

FT-IR (KBr): 1854 m, 1771 vs, 1630 m, 1207 m, 1001 s, 922 vs; ¹H-NMR (C₆D₆) δ 5.69 (,,t", J=1.7, H₃), 2.63 (m, 2 H. H_{1,1'}), 2.35 (dxd, 2 H. J₁=2.8, J₂=1.6, H_{2,2'}), 1.10 (d. J=7.8, H₄), 1.00 (dxt, J₁=7.8, J₂=1.7, H₃)

Poly(dilithio-endo,endo-[2.2.1]bicyclohept-5-en-2,3-dicarboxylat)₁₀ ¹H-NMR δ 5.57 (m, HC=C, 2 H), 3.12 - 2.92 (m, 4 H), 1.88 (m, 1 H), 1.69 (m, 1 H), (breit), ¹³C-NMR (D₂O, ext. vs. C₆D₆) δ 182.9 (CO₂⁻), 133.4 (C=C), 129.2, 127.3, 70.2 (Cp), 56.1 (C_{2,3}), 44.9 (C₅), 40.5 (C_{1,4}), 39.2 (C_{1,4}), 29.1 (CH₂).

Poly(endo,endo-[2.2.1]bi-cyclohept-5-en-2,3-dicarbonensäureanhydrid)-(exo-trans-exo-pentacyclo[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]tetradeca-5,11-dien) FT-IR (KBr): 1855 m, 1777 vs, 1450 w, 1250 m, 1206 s, 1000 s, 922 vs, 750 m.

Beispiel III

Poly(endo-[2.2.1]bicyclohept-2-en-5-N,N-di(2-pyridyl)carbamid)

-quervernetzt

1) **endo-Norborn-2-en-5-N,N-bipyridylcarbamid:** Dipyridylamin (11.1 g, 64.8 mmol), gelöst in 100 ml Methylenchlorid wird im Verlauf von 10 Minuten bei T = -90 °C zu einer gut gerührten Lösung von *endo*-Norborn-2-en-5-carbonsäurechlorid (10.2 mL, 65.2 mmol) in Methylenchlorid (150 mL) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur 5 Stunden lang gerührt, anschließend auf 15 % NaOH-Lösung gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Diethylether veretzt, zum Sieden erhitzt und über Silica G-60 filtriert. Kristallisation bei 0°C ergibt die analysenreine Verbindung. Ausbeute 9.1 g (48 % d. Th.). IR (KBr, cm⁻¹): 2960 bs, 1680 s, 1600 s, 1439 s, 1351 m, 1316 m, 1142 s, 1100 m, 1052 m, 992 s, 770 bs, 669 m, 525 vs. ¹H-NMR: δ 8.44 (dxd, 2 H, J₁=5.3, J₂=1.3, H_{11,17}), 7.73 (txd, 2 H, J₁=7.7, J₂=2, H_{13,19}), 7.42 (d, 2 H, J=8.1, H_{14,20}), 7.15 (m, 2 H, H_{18,12}), 6.20 (dxd, 1 H, J₁=9, J₂=3, H₃), 6.12 (dxd, 1 H, J₁=9, J₂=3, H₂), 3.28 (m, 1 H, H₅), 2.88 (broad), 1 H, ₇, 2.80 (breit, 1 H, H_{7b}), 1.54 (m, 2 H, H_{1,4}), 1.27 (dxd, 1 H, J₁=8.3, J₂=2.1, H_{5a}), 1.05 (d, (breit), J₁=8.3, H_{5b}); ¹³C-NMR δ 149.0 (C_{20,14}), 137.9 (C_{12,18}), 137.2 (C₂), 132.6 (C₃), 122.6 (C_{13,19}), 121.8 (C_{11,17}), 50.0 (C₇), 45.96 (C₁), 44.4 (C₁), 42.7 (C₃), 30.6 (C₆); Elementaranalyse berechnet für C₁₈H₁₇N₃O (M_w=291.35): C 74.2,

H 5.88, N 14.42; gefunden C 74.38, H 6.01, N 14.39. Die Verbindung liegt laut Röntgeneinkristallstrukturanalyse als reines *endo*-Isomeres vor.

2.) Polymersynthese

Folgende Vorgangsweise ist typisch für alle Copolymere: Der in situ dargestellte Initiator $\text{Mo}(\text{N-2,6-i-Pr}_2)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (45 mg, 0.057 mmol, I) wurde unter konstantem Rühren (300 rpm) zu einer Lösung des funktionellen Monomeren (0.6 g, 2.06 mmol, II) in Methylenchlorid (200 ml) zugefügt. Die klare, gelbe Lösung wird innerhalb weniger Minuten trüb. Nach zweistündigem Rühren wird der Quervernetzer (3.0 g, 19.0 mmol, III) zugesetzt. Die Reaktionslösung wird weitere 2 Stunden gerührt, anschließend wird Benzaldehyd (1 ml, 10 mmol) oder Ferrocenalddehyd (0.25 g, 1.17 mmol) zugesetzt, um die Polymerisation zu terminieren. Nach weiterem vierstündigen Rühren wird das fertige Polymer abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und anschließend getrocknet. Yield: 3.6 g (100 %).

Wird der Anteil des Quervernetzers unter 50 % bezogen auf das Monomer gehalten, werden tw. lösliche, leicht quervernetzte Polymere erhalten. Diese können als Methylenchlorid-Lösung zum statischen coating von PS-DVB verwendet werden. Die geschieht am besten in der Weise, daß das Polymere als Lösung (1g/ 50 ml CH_2Cl_2) auf PS-DVB (10 g) im Verlauf von 1 Stunde unter heftigem Rühren und Verdampfen des Lösungsmittels auf das Trägermaterial aufgebracht wird. Im folgenden (Tabelle 2) sind die nach obigen Vorschriften hergestellten Materialien und ihre charakteristischen Eigenschaften dargestellt.

Tabelle 2: Dipyridylamin-funktionalisierte Harze

Harz	Bett- volumen [ml/g]	Quellen ^{a)} %	Kapazität mequiv./g (Y)	spez. Oberfläche m ² /g	Ausbeute (%) [*]
I ^{a)}	1.6	0	0.06	3.2	100
II ^{b)}	2.2	139	1.0	5.8	100
III ^{b)}	2.1	135	0.6	4.3	100

^{a)} statisch geccoatetes PS-DVB (220-440 mesh); ^{b)} A-B-Blockcopolymer (A = funktionelles Monomer, B = Quervernetzer) („selbstgeträgert“); ^{c)} konditioniert in Methanol : Wasser = 20 : 80 (v/v); ^{*}) bezogen auf recycliertes Monomer.

Beweis für den lebenden Charakter der Polymerisation: In einem Schlenkrohr mit 5 Epruvetten inkl. Magnetfisch werden die in der Tabelle angegebenen Aliquote an Monomer mit dem Initiator polymerisiert und die lebenden Polymeren mit Ferrocenalddehyd terminiert. Eine Auftragung M_w gegen eingesetzte Monomer-Äquivalente ergibt eine Gerade mit der Steigung = 1.

Poly(*endo*-norborn-2-ene-5-N,N-bipyridylcarbamid)₁₀: M_w berechnet. 3240, gefunden (vs. Polystyrol): 3300 g/mol, PDI=1.8. IR (KBr, cm^{-1}): 2940 m, 1676 s, 1585 s, 1570 s, 1465 s, 1433 s, 1381 m, 1250 bs, 779 m, 746 m. $^1\text{H-NMR}$: δ 8.39 (m, 2 H, $\text{H}_{11,17}$), 7.71 (m, 2 H=2, $\text{H}_{13,19}$), 7.34 (m, 2 H, $\text{H}_{14,20}$), 7.15 (m, 2 H, $\text{H}_{18,12}$), 5.5 (dxd, 2 H, $\text{H}_{2,3}$), 4.35 (m), 4.06 (m), 4.02 s (Cp), 3.16 (m, 1 H), 2.6 (m, 2 H), 1.93 (dxd, 2 H), 1.38 (m, 2 H) (alle breit); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 175 (CO), 154.8, 148.9, 138.0, 134.1, 130.3, 127.9, 125.2, 122.6, 121.9, 69.2 (Cp), 47.6, 41.6, 40.8, 40.0, 37.6, 28.0, 22.6.

Poly(*endo*-norborn-2-ene-5-N,N-bipyridylcarbamide)-(PCTD): M_w gefunden (vs. Polystyrol): 5400000. PDI=1.18. IR (KBr, cm^{-1}): 2900 bs, 1684 s, 1673 s, 1571 s, 1470 bm, 1436 s, 780 s, 732 s, 618 m.

Beispiel IV

kovalentes Coating von PS-DVB

Formylierung von PS-DVB

(W. E. Truce, Organic Reactions, 1957, 9, 37; E. Campaigne, W. L. Archer, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 989). PS-DVB (220-440 mesh, 20 g) wird in 150 ml o-Dichlorbenzol suspendiert und mit 32.7 ml (424 mmol) Dimethylformamid sowie 20.8 ml (224 mmol) Phosphoroxychlorid versetzt. Die Reaktionslösung wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, anschließend 2 Stunden auf 100°C erhitzt und abgekühlt. Nach Hydrolyse mit Natriumacetat wird das formylierte PS-DVB abfiltriert, und ausgiebig mit Wasser, THF sowie Diethylether gewaschen. Semiquantitative IR-Messungen ($\nu \text{C=O}$: 1690 cm^{-1}) ergeben eine Kapazität von ca. 5 mmol COH/g PS-DVB.

kovalentes Coating

Eine Lösung von $\text{Mo}(\text{N-2,6-iPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (0.40 g, 0.54 mmol) in Diethylether (10 ml) wird zu einer gerührten Lösung von *endo*-Norborn-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid (2.7 g, 16.5 mmol) in 150 ml Dichlormethan gegeben. Nach 15 Minuten werden 8 g Formyliertes PS-DVB (ca. 5 mmol COH/g) zugegeben und die Mischung 12 h lang gerührt. Abschließend wird abfiltriert, mit Dichlormethan (200 ml) und Diethylether (100 ml) gewaschen und im Vacuum getrocknet. Ausbeute: 10.6 g (98.2%). Die kovalent gebundenen, linearen Ketten von Poly(*endo*-norborn-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid) können mit Natronlauge (100 ml, 10%), in das entsprechende poly-Natriumcarboxylat überführt werden, werden dabei jedoch nicht vom Träger (PS-DVB) abhydrolysiert. Die Kettenlänge (bzw. M_w) von Poly(*endo*-norborn-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid) kann vor dem Kuppeln mit PS-DVB mittels GPC bestimmt werden.

Beispiel V**Monomersynthesen**

**Umsetzung von *endo,endo*-Norborn-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid mit Valin:
exo,exo-N-(1-Carboxy-2-methyl-prop-1-yl)norborn-2-en-5,6-dicarbonsäure-
imid**

endo,endo-Norborn-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid (1.6 g, 9.7 mmol) wurde in einem Schlenkkolben in ca. 50 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurden Valin (1.14 g, 9.7 mmol) und 1 g (10 mmol) Triethylamin (1 g, 10 mmol) gegeben. Das Ganze wurde gerührt und für ca. 17 h auf 120 °C erhitzt. Nun wurde das Toluol abgezogen, wobei eine zähflüssige Substanz zurückbleibt. Der Rückstand wurde mit Wasser und wenig konz. Salzsäure versetzt (Lösung muß stark sauer sein) und die dabei entstehende Emulsion anschließend mit Ether extrahiert. Der Ether wurde eingeeengt und der Rest mit n-Hexan versetzt. Die Lösung wurde in den Gefrierschrank gestellt, die dabei entstandenen Kristalle abfiltriert und mit kaltem n-Hexan gewaschen. Ausbeute: 2.2 g (85 % d. Th.)

IR (KBr, cm^{-1}): 3063 bvs, 1745 vs, 1700 vs, 1673 vs, 1460 s, 1340 m, 1325 m, 750 s, 740 s, 680 vs. $^1\text{H-NMR}$: δ 10.01 (s, broad, 1 H), 6.09 (m, 2 H), 4.26 (d, 1 H, $J = 8$), 3.33 (m, 4

H), 2.49 (sept, 1 H, $J = 7$), 1.61 (dxd, 2 H, $J = 9$), 1.0 (d, 3 H, $J = 7$), 0.77 (d, 3 H, $J = 7$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ 177.27, 173.25, 134.98, 134.64, 57.78, 52.40, 45.93 (1C), 45.77, 45.10, 44.94, 27.75, 20.71, 19.38. Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ ($M_w = 263.29$): ber. C 63.87, H 6.51, N 5.32.; gef. C 63.87, H 6.43, N 5.20.

***exo,exo*-N-(1-*t*-Butoxycarboxy-2-methyl-prop-1-yl)norborn-2-en-5,6-dicarbon-säureimid:** *exo,exo*-N-(1-Carboxy-3-methyl-prop-1-yl)norborn-2-en-5,6-dicarbon-säureimid (0.5 g, 1.9 mmol) wurde in Hexan (10 ml) gelöst, Dicyclohexylcarbodiimid (0.4 g, 1.9 mmol) wurde zugegeben und die Mischung wurde 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Zur Reaktionslösung wurde *t*-Butylamine (0.15 ml, 2 mmol) zugefügt und diese 12 Stunden lang gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, die Lösung eingeengt und bei -18°C zur Kristallisation gebracht. Ausbeute: 0.3 g (52 % d. Th.). $^1\text{H-NMR}$: δ 6.58 (bs, 1 H, NH), 6.02 (m, 2 H, $\text{HC}=\text{CH}$), 3.90 (d, 2 H, $J = 12$), 3.26 (dxd, 2 H, $J_1=2.7$, $J_2=1.5$), 2.59 (CHMe_2 , sept, 1 H, $J = 4.9$), 1.62 (dxd, 2 H, $J_1=4.0$, $J_2=8.5$), 1.26 (s, 9 H, *t*-Bu), 0.94 (d, 3 H, $J = 6.7$, CH_3), 0.71 (d, 3 H, $J = 6.8$, CH). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 178.5, 167.7, 135.2, 134.8, 65.2, 52.6, 51.3, 45.8, 45.6, 45.3, 28.8, 26.7, 19.8

Diels-Alder Reaktion von Furan mit N-(4-(*N,N*-Dimethylphenyl))-maleinsäureimid: *exo,exo*-N-(4-(*N,N*-Dimethylphenyl))-norborn-2-en-7-oxo-5,6-dicarbon-säureimid: N-(4-(*N,N*-Dimethylanilin)) maleinsäureimid (2 g, 9.3 mmol) wurde in einem Autoklav in ca. 50 ml Ether gelöst. Anschließend wurde diese Lösung mit einem mehrfachen Überschuß an Furan versetzt und für ca. 24 Stunden auf 90°C erhitzt. Vor dem Erhitzen wurde die Reaktionslösung mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und der Autoklav evakuiert. Schon während der Reaktion schied sich ein Teil des neuen Produktes in Form von weißen Kristallen ab. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Die dabei auskristallisierte Festsubstanz wurde abfiltriert und mit kaltem Ether gewaschen. Ausbeute: 2.0 g (78 % d. Th.)

IR (KBr, cm^{-1}): 3010 s, 2900 s, 1770 m, 1700 s, 1610 m, 1590 w, 1560 m, 1450 m, 1390 m, 1240 m, 825 w, 710 s, 700 s. $^1\text{H-NMR}$: δ 7.10 (m, 2 H), 6.76 (m, 2 H), 6.55 (d, 2 H, $J = 1$), 5.38 (dxd, 2 H, $J_1 = 1$, $J_2 = 1$), 2.97 (s, 8 H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 170.44, 150.44, 134.26, 127.48,

127.18 , 119.72 , 112.73 , 40.70 , 40.59 . Elementaranalyse für $C_{16}H_{16}N_2O_3$ ($M_w = 284.31$):
ber. C 67.59, H 5.67, N 9.85; gef. C 67.38, H 5.46, N 9.75.

**Diels-Alder Reaktion von Furan mit N-(4-Hydroxyphenyl)-maleinsäureimid:
exo,exo-N-(4-hydroxyphenyl)-norborn-2en-7-oxo-5,6-dicarbonsäureimid**

N-(4-Phenol)-maleinsäureimid (1.5 g, 8 mmol) wurde in einem Autoklaven in ca. 50 ml Ether gelöst und anschließend mit einem mehrfachen Überschuß an Furan versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wurde nun für ca. 24 Stunden auf 90 °C erhitzt. Vor dem Erhitzen wurde die Reaktionslösung mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und der Autoklav evakuiert. Schon während der Reaktion schied sich ein Teil des neuen Produktes in Form weißer Kristalle ab. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 4°C gelagert. Die dabei auskristallisierte Festsubstanz wurde abfiltriert und mit kaltem Ether gewaschen. Ausbeute: 1,9 g (93 % d. Th.)
IR (KBr, cm^{-1}): 3650 vs, 1770 s, 1690 vs, 1635 w, 1610 s, 1590 s, 1560 m, 1270 s, 1210 s, 845 m, 730 m, 720 s, 700 s. 1H -NMR: δ 7.29 (s, 1 H), 7.2 (m, 2 H), 6.88 (m, 2 H), 6.56 (d, 2 H, $J=1$), 5.22 (dxd, 2 H, $J_1 = 5$, $J_2 = 5$), 2.98 (s, 2 H). ^{13}C -NMR: δ 177.29 , 158.09 , 137.65 , 129.26 , 125.50 , 116.65 , 82.39 , 48.65 . Elementaranalyse für $C_{14}H_{11}NO_4$ ($M_w = 257.24$): ber. C 65.37, H 4.31, N 5.44; gef. C 65.08, H 4.46, N 5.36.

Umsetzung von 4-Aminophenol mit Maleinsäure-Anhydrid: Maleinsäuremono-(4-hydroxy)-anilid: Maleinsäureanhydrid (5 g, 50 mmol) wurde in ca. 50 ml Ether gelöst und mit 4-Aminophenol (5.5 g, 50 mmol) versetzt. Diese Lösung wurde für ca. 16 h rückflußgekocht. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem Ether gewaschen. Die Ausbeute an Maleinsäuremono-(4-hydroxy)-anilid betrug 10.8 g (100 % d. Th.).

IR (KBr, cm^{-1}): 3670 m, 3200 bs, 1700 w, 1690 s, 1625 w, 1620 s, 1240 w, 1225 w, 1180 m, 1070 m, 840 s, 810 m, 715 bm. Elementaranalyse für $C_{10}H_9NO_4$ ($M_w = 207.18$): ber. C 57.97, H 4.38, N 6.76; gef. C 57.75, H 4.36, N 6.60.

Umsetzung von Maleinsäuremono-(4-hydroxy)-anilid: N-(4-Hydroxyphenyl)-maleinsäureimid: Maleinsäuremono-(4-hydroxy)-anilid (5 g, 24 mmol) wurde in ca. 50 ml Methylenchlorid gelöst. Die Reaktionslösung wurde mit N,N-Dicyclohexylcarbodiimid (5 g, 24

mmol) versetzt und für ca. 18 h rückflußgekocht. Das dabei entstandene Produkt wurde abfiltriert und mit kaltem Methylenchlorid gewaschen. Der Feststoff, der ein Gemisch aus Dicyclohexylharnstoff und gewünschtem Produkt darstellt, wurde solange mit Acetonitril gewaschen, bis die Waschlösung farblos war. Der zurückbleibende weiße Niederschlag war Dicyclohexylharnstoff und wurde verworfen. Die Acetonitril-Phase wurde einrotiert und der zurückbleibende Feststoff war laut DC reines Produkt. Ausbeute: 3.4 g (75 % d. Th.)

IR (KBr, cm^{-1}): 3350 m, 3180 bs, 3060 s, 3020 w, 2890 m, 1760 vs, 1670 s, 1630 w, 1580 s, 1235 s, 1225 s, 805 m, 790 s, 730 vs. $^1\text{H-NMR}$: δ 7.22 (s, broad, 1 H), 7.12 (m, 2 H), 6.88

(m, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 171.44 , 157.74 , 135.37 , 129.52 , 124.72 , 116.62 .

Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3$ ($M_w = 189.17$): ber. C 63.49, H 3.73, N 7.40; gef. C 63.19, H 3.87, N 7.27.

Umsetzung von 4-Amino-N,N-dimethylanilin mit Maleinsäure-Anhydrid:
Maleinsäuremono-(4-(N,N-dimethyl))-anilid: Maleinsäuranhydrid (5 g, 50 mmol) wurde in ca. 50 ml Ether gelöst und mit 4-Amino-N,N-dimethylanilin (6.8 g, 50 mmol) versetzt. Diese Lösung wurde für ca. 16 h rückflußgekocht. Der entstandene Niederschlag wurde nun abfiltriert und mit kaltem Ether gewaschen. Ausbeute: 11,4 g (97 % d. Th.)

IR (KBr, cm^{-1}): 3280 m, 3190 m, 3080 bs, 3050 w, 1705 vs, 1695 vs, 1635 s, 1610 s, 1540 w, 1520 bm, 1425 w, 1400 s, 1370 s, 1230 m, 845 vs, 805 vs, 640 s. Elementaranalyse für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ ($M_w = 234.25$): ber. C 61.53, H 6.02, N 11.96; gef. C 61.54, H 5.92, N 11.90.

Umsetzung von Maleinsäuremono-(4-(N,N-dimethyl))-anilid zum N-(4-(N,N-dimethyl-anilin)-maleinsäureimid: Maleinsäuremono-(4-(N,N-dimethyl))-anilid (7 g, 29 mmol) wurde in Essigsäure-Anhydrid gelöst und mit Natriumacetat (1,2 g, 11 mmol) versetzt. Diese Lösung wird unter rühren für 20 h auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltriert und 3 mal mit kaltem Wasser gewaschen. Nun wurde der Niederschlag mittels Soxhlet-Apparatur mit n-Hexan extrahiert. Hernach wurde die n-Hexan Phase in den Kühlschrank gestellt, um das Produkt auskristallisieren zu lassen. Der Niederschlag wurde mit kaltem Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 3.9 g (61 % d. Th.)

IR (KBr, cm^{-1}): 3380 bs, 3090 s, 3060 s, 3020 w, 2890 m, 1755 vs, 1670 s, 1580 s, 1230 m, 1220 m, 805 m, 790 s, 730 vs. $^1\text{H-NMR}$: δ 7.14 (d, 2 H), 6.78 (m, 4 H), 2.98 (s, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 176.18, 150.74, 136.82, 127.39, 120.33, 112.56, 40.64.

N-Phenyl-maleinsäureimid: Der erste Schritt der folgenden Reaktion wurde unter Schutzgas und mit trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Maleinsäure-Anhydrid (5 g, 50 mmol) wurde in ca. 50 ml Ether gelöst und mit Anilin (4.6 g, 50 mmol) versetzt. Diese Lösung wurde für ca. 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Maleinsäuremonoanilid wurde abfiltriert und mit kaltem Ether gewaschen. Ausbeute: 9.5 g (99 % d. Th.).

Maleinsäuremonoanilid (9.5 g, 50 mmol) wurde in ca. 20 ml Essigsäure-Anhydrid gelöst und mit Natriumacetat (2 g, 25 mmol) versetzt. Diese Lösung wird unter Rühren für ca. 2 h auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltriert, 3 mal mit kaltem Wasser und einmal mit n-Hexan gewaschen. Das Produkt wurde aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausbeute: 5.4 g (63 % d. Th.)

IR (KBr, cm^{-1}): 3090 s, 3060 s, 1770 m, 1750 m, 1700 m, 1650 w, 1590 s, 1510 m, 1490 m, 905 s, 830 vs, 760 vs, 690 vs, 685 vs.

Diels-Alder Reaktion von Furan mit N-Phenyl-maleinsäureimid: *exo,exo*-N-Phenyl-norborn-2-en-7-oxo-5,6-dicarbonsäureimid: N-Phenyl-maleinsäureimid (2.5 g, 14 mmol) wurde in einem Autoklaven in ca. 50 ml Ether gelöst und anschließend mit Furan (2 g, 29 mmol) versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wurde nun für ca. 6 Stunden auf 90 °C erhitzt. Vor dem Erhitzen wurde die Reaktionslösung mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und der Autoklav evakuiert. Schon während der Reaktion schied sich ein Teil des neuen Produktes in Form von weißen Kristallen ab. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Die dabei auskristallisierte Festsubstanz wurde abfiltriert und mit kaltem Ether gewaschen. Ausbeute: 0.7 g (25 % d. Th.)

IR (KBr, cm^{-1}): 3060 m, 3020 m, 2990 w, 1775 m, 1695 vs, 1630 w, 1595 m, 1500 s, 1285 s, 920 m, 840 w, 820 m, 750 s, 715 s, 695 s. $^1\text{H-NMR}$: δ 7.34 (m, 5H), 6.54 (s, 2 H), 5.37 (s, 2 H), 2.98 (s, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 175.39, 136.74, 131.80, 129.18, 128.80, 126.61,

81.46 , 47.59 . Elementaranalyse für $C_{14}H_{11}NO_3$ ($M_w = 241.24$): ber. C 69.70, H 4.60, N 5.81; gef. C 69.44, H 4.70, N 5.75.

Polymerisation von *exo,exo*-N-Phenyl-norborn-2-en-7-oxo-5,6-dicarbon-säureimid mittels $RuCl_2(PCy_3)_2(=CHPh)$

Exo,exo-N-Phenyl-norborn-2-en-7-oxo-5,6-dicarbon-säureimid wurde in ca. 5 - 10 ml Methylenchlorid gelöst. $RuCl_2(=CHPh)(PCy_3)_2$ (Cy = Cyclohexyl) wurde in ca. 5 ml Methylenchlorid gelöst und mittels Spritze zur Reaktionslösung zugegeben. Diese Reaktionslösung wurde für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf ca. 100 ml MeOH gegossen. Ein weißer Niederschlag fällt aus, der abfiltriert und mit MeOH gewaschen wird.

Ansatzgröße, Initiatormenge, GPC-Daten und Ausbeuten sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Monomer	Initiator	M_p	M_n	M_w	PDI	M_w berechnet	Ausbeute (%)
150 mg (0.62 mmol)	10.2 mg (0.012 mmol)	19276	15323	1690	1.11	12050	73
100 mg (0.42 mmol)	11 mg (0.014 mmol)	14016	11839	15071	1.15	7230	75

Die GPC-Daten wurden mittels UV-Detektion ermittelt.

Applikationsbeispiel I

Anreicherung basischer, aromatischer Substanzen aus wässriger Lösung

Die Durchbruchskurven wurden mit dem jeweils angegebenen Harz im angegebenen Lösungsmittel ermittelt und die einzelnen Substanzen mittels GC-MS detektiert bzw. quantifiziert. Hierbei wurden die in der Tabelle angegebene Menge des jeweiligen Harzes mit 1 ml Portionen einer Mischlösung der angegebenen Analyten versetzt. Ausgewählte Durchbruchskurven sind in Abbildung 1 dargestellt. Die Beispiele zeigen, daß die neuen Polymeren ausgezeichnete Wiederfindungsraten für die untersuchten Amine besitzen (Tabelle 2). Des weiteren konnte der hohe reversed-Phase Anteil der Phasen demonstriert werden (Tabelle 3), indem die Wiederfindungen bzw. Durchbruchskurven an underivatisiertem Polymer durchgeführt wurden.

Tabelle 2: Wiederfindungsraten für ausgewählte Aniline und Lutidine im Vergleich mit kommerziell erhältlichen Silika gebunden Carboxylatphasen; Harz C (3.9 mequiv./g).

#	Amin	500 mg Silika-CO ₂ H c) Wiederfindung $\pm s$ a)	100 mg Harz C Wiederfindung $\pm s$ a)	90 mg Harz C Wiederfindung $\pm s$ b)	k' d) für Harz C
1	2,6-Lutidin	70 \pm 6	100 \pm 8.8	32 \pm 5	-
2	2,4-Lutidin	79 \pm 23	103 \pm 8.3	69 \pm 13	-
3	Anilin	5 \pm 1	20 \pm 1.8	6 \pm 1	-
4	N-Methylanilin	69 \pm 11	101 \pm 8.0	33 \pm 1	92 \pm 32
5	N,N-Dimethylanilin	86 \pm 6	101 \pm 6.6	84 \pm 12	119 \pm 18
6	2-Chloranilin	0	95 \pm 6.3	41 \pm 4	89 \pm 10
7	2,6-Dimethylanilin	0	97 \pm 6.6	40 \pm 8	69 \pm 2
8	3-Chloranilin	0	63 \pm 4.6	28 \pm 2	225 \pm 41
9	2-Aminobenzonitril	0	31 \pm 6.2	14 \pm 1	61 \pm 8
10	3-Aminobenzonitril	0	13 \pm 2.1	7 \pm 1	-
11	2-Nitroanilin	0	100 \pm 6.5	50 \pm 1	-
12	2,6-di-i-Propylanilin	86 \pm 15	102 \pm 5.9	109 \pm 11	1080
13	4-Aminobenzonitril	0	8 \pm 1.0	6 \pm 1	66 \pm 12
14	3-Nitroanilin	0	44 \pm 3.8	13 \pm 2	113 \pm 28
15	1-Naphthylamin	35 \pm 4	61 \pm 2.6	21 \pm 4	309 \pm 66
16	Diphenylamin	90 \pm 9	105 \pm 4.6	96 \pm 5	2335

a) Ermittelt in Methanol : Wasser = 20 : 80 (v/v), Mischstandard (je 10 ppm 1-16); b) Ermittelt in Wasser mit 1000 mL Mischstandard (je 50 ppb 1 - 16), c) ICT-Bond-elut. Kapazität: ca. 1 mequiv./g. c) Ermittelt nach Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Varga-Puchony, Z., Hlavay, J., *J. Chromatogr. A* 1995, 693, 217.

Tabelle 3: Untersuchung des Reversed-Phase Charakters der Harze

#	Mix a) AMIN	100 mg Resin C Wiederfindung $\pm s$ b)
1	2,6-Lutidin	91 \pm 1
2	2,4-Lutidin	97 \pm 10
3	Anilin	10 \pm 1
4	N-Methylanilin	66 \pm 4
5	N,N-Dimethylanilin	83 \pm 12
6	2-Chloranilin	15 \pm 1
7	2,6-Dimethylanilin	15 \pm 0
8	3-Chloranilin	22 \pm 4
9	2-Aminobenzonitril	1 \pm 0
10	3-Aminobenzonitril	7 \pm 2
11	2-Nitroanilin	55 \pm 2
12	2,6-Di-i-propylanilin	78 \pm 7
13	4-Aminobenzonitril	3 \pm 0
14	3-Nitroanilin	14 \pm 0
15	1-Naphtylamin	23 \pm 5
16	Diphenylamin	104 \pm 4

a) MeOH : Wasser = 20 : 80 (v/v), 5 ml Mischstandard je 10 ppm 1-16

b) Polymer C, 3.75 mequiv./g.

Applikationsbeispiel II**Stark basische, flüchtige aliphatische Substanzen:****Anreicherung aus der Luft**

Tabelle 4: Bettvolumen 60 mg Polymer C (3.75 mequiv./g), a) Elution mit Methanol/Triethylamin, b) Ermittelt in Ethylacetat

MIX Amin	Wiederfindung	Wiederfindung
	$\pm s$ a) (METHANOL)	k' b) $\pm s$ a) (LUFT)
Pentamethyldiethylentriamin	120.3 \pm 3.6	105.7 \pm 10.4
DABCO	105.4 \pm 3.0	98.6 \pm 7.8
Dimorpholinodiethylether	121.5 \pm 0.5	-

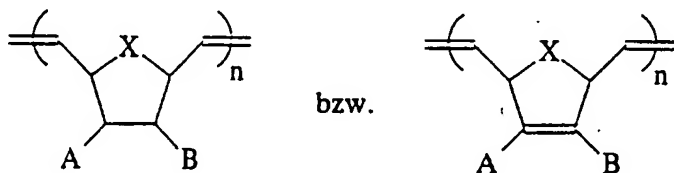
Applikationsbeispiel III**Anreicherung von Lanthaniden**

Die oben beschriebenen COOH-funktionalisierten Harze A-E können zur selektiven Anreicherung von Lanthaniden aus radioaktiven Abfällen bzw. aus Gesteinsaufschlüssen herangezogen werden. Eine selektive Anreicherung der Metalle Y, La-Lu ist hier vor allem zum Zweck einer quantitativen Analyse notwendig. Die verwendeten Carboxylat-funktionalisierten Harze zeigen eine extrem große und selektive Affinität zu den Metallionen Y, La-Lu. Die restlichen störenden Metallionen (vor allem Fe, Co, Ni, Al, Ca, Sr, Ba) des Periodensystems werden auch in großen Überschüssen (1000 fach) entweder nicht oder in geringem Ausmaß zurückgehalten. Unter Verwendung geeigneter Maskierungsmittel (z.B.: 5-Sulfosalicylsäure) kann diese Restabsorption praktisch vollständig unterdrückt werden.

Patentansprüche:

1. Verwendung von Polymeren oder Copolymeren von Norbornenen, 7-Oxanorbornenen oder Norbornadienen (Verbindungstyp I-III) als Trennmateriel in Trennverfahren wie der Chromatographie, Festphasenextraktion oder Elektrophorese, aber auch Luft- und Abwasseraufbereitung.

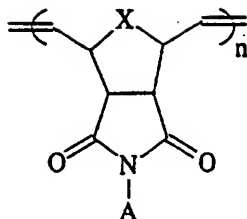
2. Verwendung von Polymeren und Copolymeren nach Anspruch 1, mit der Maßgabe, daß in der nachstehenden Formel



A und B getrennt oder miteinander verbunden sein können und Wasserstoff, eine C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkyloxy-, Aryl-, Aryloxy, C_1 - C_{18} -Alkenyl-, C_1 - C_{18} -Arylalkyl, C_1 - C_{18} -Alkylaryl-, C_1 - C_{18} -Arylalkenyl- oder eine Halogengruppe, C_1 - C_{18} -Hydroxyalkyl, (poly)-Hydroxyphenyl, C_1 - C_{18} -Hydroxyalkylaryl, C_1 - C_{18} -Aminoalkyl, (C_1 - C_{18})-mono- oder di-(C_1 - C_{18} -Alkyl)aminoalkyl, C_1 - C_{18} -Cyanoalkyl, Cyanoaryl sowie eine Carboxylat- C_1 - C_{18} - Alkylcarboxylat, C_1 - C_{18} - Alkylcarboxyl, N,N-Dipyridylamin, N- C_1 - C_{18} -Alkyl-N,N-dipyridylamin, N,N-Dipyridylcarbamid oder C_1 - C_{18} -Alkyl-N,N-dipyridylcarbonsäureamid bedeuten können und X Sauerstoff oder eine Methylen- bzw. eine wie für A bzw. B beschriebene einfach oder doppelt substituierte Methylen-Gruppe bedeutet, wobei besonders bevorzugt als Reste A oder B eine Carboxylat-, Dipyridylamin oder Dipyridylamid-Gruppe sowie N-substituierte 7-Oxanorborn-2-endicarbonsäureimide und Norborn-2-en-5,6-dicarbonsäureimide sind.

3. Verwendung von Polymeren und Copolymeren nach Anspruch 1, mit der Maßgabe, daß in der nachstehenden Formel

24



A sowie X eines aus dem Anspruch 2 für A und/oder B genannten Gruppen tragen.

4. Verwendung von Polymeren und Copolymeren nach Anspruch 1, mit der Maßgabe, daß A oder B eine chelierende Gruppe (z. B. Hydroxychinolin), ein Hapten oder ein Enzym zur Antigen-Antikörper Reaktion bedeuten.

5. Verwendung von höhervernetzten Polymeren nach Anspruch 1 - 3 als selbst die für die Trennverfahren geeignete Matrix bildende Partikel.

6. Verwendung der Polymeren nach Anspruch 1 - 3 für das kovalente oder statische Überziehen von anorganischen und organischen Trägermaterialien (z.B. Silika, Alox, Titandioxid, Zirkondioxid, Polystyrol-Divinylbenzol).

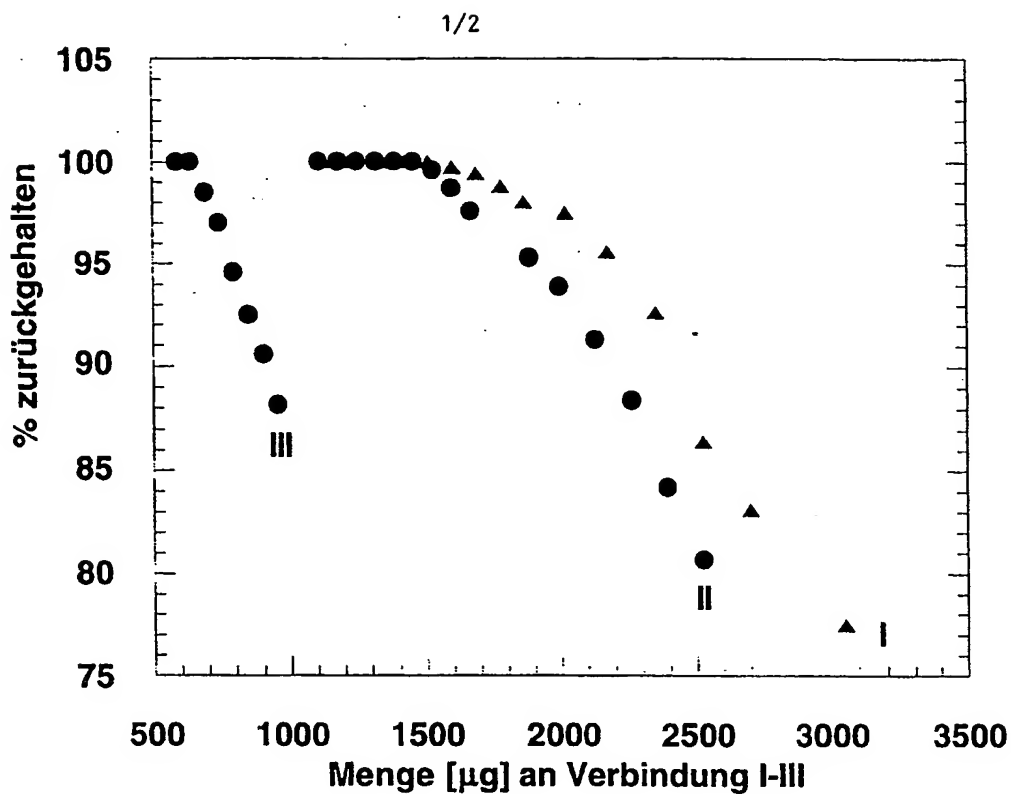


Abb. 1: Durchbruchskurven für Pentamethyldiethylentriamin (I), Diazabicyclooctan (DABCO, II), N,N-Dimorpholinodiethylether (III), einzeln ermittelt auf Polymer C (30 mg, 3.9 mequiv/g).

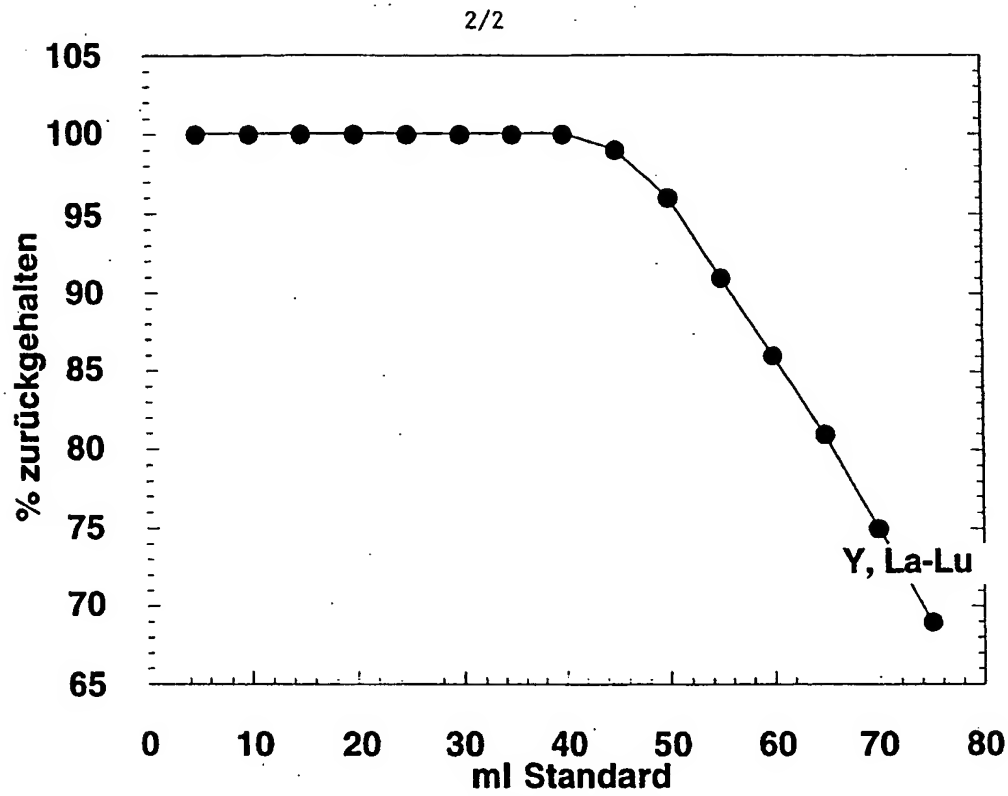


Abb.2 : Durchbruchskurve Summe Y, La-Lu auf Harz E (300 mg). Mischstandard: je 10 ppm Y, La-Lu.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .onal Application No
PCT/AT 97/00278

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 G01N30/48 B01J20/26 B01J20/32		
According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G01N B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 008, 29 September 1995 & JP 07 118172 A (DAICEL CHEM IND LTD), 9 May 1995, see abstract ---	1,2,5
Y	US 4 022 954 A (KUROSAWA) 10 May 1977 see column 24, line 42-45 see column 46-50; claims 1-9	1,2
A	see column 7, line 17 - column 8, line 39 ---	3
Y	GB 2 238 791 A (SHELL INTERN. RES.) 12 June 1991 see page 6, line 11-15 see page 9-11; claims 1-14 ---	1,2
A	US 4 714 768 A (HENKLEIN) 22 December 1987 see column 9, line 6 - column 10, line 20 --- -/--	1,3,4
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
* Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">1 April 1998</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">16/04/1998</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Wendling, J-P</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Jonal Application No

PCT/AT 97/00278

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 455 143 A (TOYODA GOSEI) 6 November 1991 see page 32-35; claims 1,2,33,34,44 ---	1,6
A	US 5 330 957 A (DUQUENNE) 19 July 1994 see column 4; claims 1-11 ---	1
A	US 5 324 429 A (HOLLAND) 28 June 1994 ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 399 (C-632), 5 September 1989 & JP 01 143638 A (TOHO TITANIUM CO LTD), 6 June 1989, see abstract -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 97/00278

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4022954 A	10-05-77	JP 51006300 A	19-01-76
		JP 51013897 A	03-02-76
		JP 51031800 A	18-03-76
		DE 2529963 A	15-01-76
		FR 2324658 A	15-04-77
		GB 1489470 A	19-10-77
GB 2238791 A	12-06-91	NONE	
US 4714768 A	22-12-87	DE 3470309 A	11-05-88
		EP 0134041 A	13-03-85
		JP 6122672 A	06-05-94
		JP 60072862 A	24-04-85
EP 455143 A	06-11-91	JP 2592704 B	19-03-97
		JP 4011942 A	16-01-92
		JP 2592705 B	19-03-97
		JP 4011943 A	16-01-92
		JP 2592706 B	19-03-97
		JP 4011944 A	16-01-92
		JP 2549571 B	30-10-96
		JP 4011946 A	16-01-92
		JP 2549572 B	30-10-96
		JP 4011947 A	16-01-92
		CA 2041287 A	29-10-91
		DE 69123060 D	12-12-96
		DE 69123060 T	06-03-97
		EP 0585975 A	09-03-94
		US 5174938 A	29-12-92
		US 5348929 A	20-09-94
US 5330957 A	19-07-94	FR 2643381 A	24-08-90
		US 5360579 A	01-11-94
		CA 2027559 A,C	18-08-90
		EP 0383641 A	22-08-90
		WO 9009415 A	23-08-90
		JP 2718569 B	25-02-98
		JP 4501132 T	27-02-92
US 5324429 A	28-06-94	AU 6711794 A	08-11-94

Information on patent family members

PCT/AT 97/00278

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 97/00278

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 G01N30/48 B01J20/26 B01J20/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 G01N B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 008, 29. September 1995 & JP 07 118172 A (DAICEL CHEM IND LTD), 9. Mai 1995, siehe Zusammenfassung ---	1,2,5
Y	US 4 022 954 A (KUROSAWA) 10. Mai 1977 siehe Spalte 24, Zeile 42-45 siehe Spalte 46-50; Ansprüche 1-9	1,2
A	siehe Spalte 7, Zeile 17 - Spalte 8, Zeile 39 ---	3
Y	GB 2 238 791 A (SHELL INTERN. RES.) 12. Juni 1991 siehe Seite 6, Zeile 11-15 siehe Seite 9-11; Ansprüche 1-14 --- -/--	1,2

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. April 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/04/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wendling, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 97/00278

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 714 768 A (HENKLEIN) 22.Dezember 1987 siehe Spalte 9, Zeile 6 - Spalte 10, Zeile 20 ----	1,3,4
A	EP 0 455 143 A (TOYODA GOSEI) 6.November 1991 siehe Seite 32-35; Ansprüche 1,2,33,34,44 ----	1,6
A	US 5 330 957 A (DUQUENNE) 19.Juli 1994 siehe Spalte 4; Ansprüche 1-11 ----	1
A	US 5 324 429 A (HOLLAND) 28.Juni 1994 ----	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 399 (C-632), 5.September 1989 & JP 01 143638 A (TOHO TITANIUM CO LTD), 6.Juni 1989, siehe Zusammenfassung -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 97/00278

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4022954 A	10-05-77	JP 51006300 A	19-01-76
		JP 51013897 A	03-02-76
		JP 51031800 A	18-03-76
		DE 2529963 A	15-01-76
		FR 2324658 A	15-04-77
		GB 1489470 A	19-10-77
GB 2238791 A	12-06-91	KEINE	
US 4714768 A	22-12-87	DE 3470309 A	11-05-88
		EP 0134041 A	13-03-85
		JP 6122672 A	06-05-94
		JP 60072862 A	24-04-85
EP 455143 A	06-11-91	JP 2592704 B	19-03-97
		JP 4011942 A	16-01-92
		JP 2592705 B	19-03-97
		JP 4011943 A	16-01-92
		JP 2592706 B	19-03-97
		JP 4011944 A	16-01-92
		JP 2549571 B	30-10-96
		JP 4011946 A	16-01-92
		JP 2549572 B	30-10-96
		JP 4011947 A	16-01-92
		CA 2041287 A	29-10-91
		DE 69123060 D	12-12-96
		DE 69123060 T	06-03-97
		EP 0585975 A	09-03-94
		US 5174938 A	29-12-92
		US 5348929 A	20-09-94
US 5330957 A	19-07-94	FR 2643381 A	24-08-90
		US 5360579 A	01-11-94
		CA 2027559 A,C	18-08-90
		EP 0383641 A	22-08-90
		WO 9009415 A	23-08-90
		JP 2718569 B	25-02-98
		JP 4501132 T	27-02-92
US 5324429 A	28-06-94	AU 6711794 A	08-11-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter	nates Aktenzeichen
-------	--------------------

PCT/AT 97/00278

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5324429 A		WO 9423815 A US 5458773 A	27-10-94 17-10-95